

**PCT**

REC'D 05 OCT 2004 ✓

WIPO PCT

**RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL**

(article 36 et règle 70 du PCT)



Référence du dossier du déposant ou du mandataire	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/PEA/416)	
Demande internationale No. PCT/FR 03/02995	Date du dépôt international (jour/mois/année) 10.10.2003	Date de priorité (jour/mois/année) 11.10.2002
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08G61/04		
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 7 feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- I ☒ Base de l'opinion
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale  03.05.2004	Date d'achèvement du présent rapport  04.10.2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international   Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé  Frison, C  N° de téléphone +49 89 2399-8519 

## Demande internationale n° PCT/FR 03/02995

1. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées, dans le présent rapport, comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)) :

**1-38**                      telles qu'initialement déposées

1-29 reçue(s) le 02.09.2004 avec lettre du 02.09.2004

- Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: \_\_\_\_\_, qui est:

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, nos :
- ☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

Formulaire PCT/PEA/409 (janvier 2004)

**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR 03/02995

---

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration			
Nouveauté	Oui:	Revendications	1-29
	Non:	Revendications	
Activité inventive	Oui:	Revendications	7-29
	Non:	Revendications	1-6
Possibilité d'application industrielle	Oui:	Revendications	1-29
	Non:	Revendications	

2. Citations et explications

**voir feuille séparée**

## Concernant le point V

### Documents cités dans le rapport de recherche

- D1: GB-A-1 043 485 (GRACE W R & CO) 21 septembre 1966 (1966-09-21)
- D2: US-A-5 731 383 (YOKELSON HOWARD B ET AL) 24 mars 1998 (1998-03-24)
- D3: US-A-4 567 244 (GILLIOM LAURA R ET AL) 28 janvier 1986 (1986-01-28)
- D4: EP-A-0 694 575 (MINNESOTA MINING & MFG) 31 janvier 1996 (1996-01-31)

#### 1. Revendications 1-6

Voir opinion du 02.06.2004.

Il est noté que le Demandeur souhaite s'exprimer au sujet du point 1 de ladite opinion lors de l'entrée en phases nationales et régionales.

#### 2. Revendications 7, 8, 11, 14, 16,

Les polymères définis dans ces revendications représentent des cas particuliers du polymère à motif (I) (la demande est de ce fait unitaire). Aucun des documents ne décrit ni ne suggère ces polymères.

Les revendications 7, 8, 11, 16 satisfont les critères énoncés dans les Art. 33(2) et (3) PCT.

#### 3. Revendications 18, 22, 23, 25, 27

Aucun des procédés décrits dans D1-D4 ne décrit ou suggère l'utilisation d'un borane et d'un ylure (polymérisation de type ROMP, ou polymérisation cationique à partir d'un cyclopentane...).

Les revendications 18, 22, 23, 25, 27 satisfont donc les critères énoncés dans les Art. 33(2) et (3) PCT.

#### 4. Le demandeur à remédié aux objections émises au point 4 de l'opinion datant du 02.06.2004.

## REVENDEICATIONS

1. Polymère, dont le squelette comprend un enchaînement de motifs, identiques ou différents, répondant à la formule (I) :



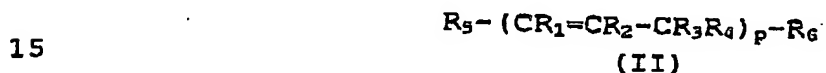
dans laquelle :

- 10 - R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 20 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone ;
- 15 - R<sub>2</sub> représente un atome d'halogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 20 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone ;
- 20 - les R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, répondent à la même définition que R<sub>1</sub>, à condition que l'un au moins des R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> représente, dans chaque motif, un atome d'hydrogène ;
- 25 lesdits R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> pouvant comporter, lorsqu'ils représentent un groupe hydrocarboné, un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes halogène, les
- 30 groupes alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes

alcoxy de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryle de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes aryloxy de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes amino.

5                    2. Polymère selon la revendication 1, dans lequel l'enchaînement de motifs de formule (I) comprend au moins un groupe choisi parmi C=O, C=NOH ou CHOH, les groupes alkylènes diyles linéaires ou ramifiés comportant de 4 à 20 atomes de carbone et des mélanges  
10 de ceux-ci.

3. Polymère selon la revendication 1 répondant à la formule (II) suivante :



dans laquelle les  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont tels que définis dans la revendication 1,  $R_5$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle comportant de 3 à 20  
20 atomes de carbone ou un groupe aryle comportant de 6 à 20 atomes de carbone,  $R_6$  représente un groupe -OH, amine primaire, thiol -SH, halogène, -CHO, un groupe dérivé de -CHO, un groupe ester, un groupe amide éventuellement substitué, un groupe azide -N<sub>3</sub>, p est un  
25 entier allant de 4 à 10 000.

4. Polymère selon la revendication 3, dans lequel les  $R_1$ ,  $R_3$  et  $R_4$  représentent un atome d'hydrogène.

30

5. Polymère selon la revendication 3 ou 4, dans lequel  $R_2$  représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

6. Polymère selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel  $R_5$  représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

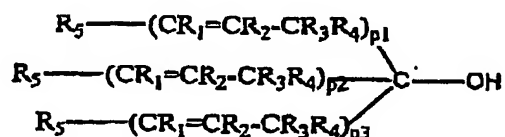
7. Polymère  $v$  répondant à la formule (III) *selon la revendication 6,*  
suivante :



(III)

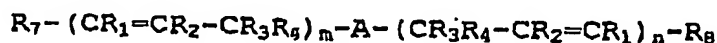
$p$  étant un entier allant de 4 à 10 000.

8. Polymère  $v$  répondant à la formule *selon la revendication 1,*  
suivante :



les  $R_5$ , identiques ou différents, répondant à la même définition que celle de la revendication 3 et les  $p_1$ ,  $p_2$  et  $p_3$ , identiques ou différents, sont des entiers allant de 2 à 5000, *les  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont tels que défini à la revendication 1.*

9. Polymère selon la revendication 2, répondant à la formule (IV) suivante :



(IV)

dans laquelle les  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont tels que définis dans la revendication 1, A représente un groupe C=O, un groupe dérivé de CO, ou un groupe CHOH, les  $R_7$  et  $R_8$ , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle de 6 à 20 atomes de carbone, m est un entier allant de 2 à 5000, n est un entier allant de 2 à 5000.

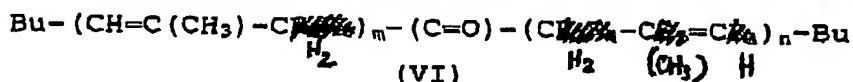
10

10. Polymère selon la revendication 9, dans lequel A est un groupe C=O.

*selon la revendication 10, répondant à la*

11. Polymère de formule (VI) suivante :

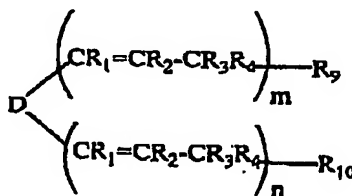
15



Bu représentant le groupe butyle linéaire, m et n étant tels que définis à la revendication 9.

20

12. Polymère selon la revendication 2, répondant à la formule (VII) :



(VII)

dans laquelle:

25

- les  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  sont définis tel que dans la revendication 1 et m et n sont définis tel que dans la revendication 9 ; et



- les  $R_9$  et  $R_{10}$ , identiques ou différents représentent un groupe OH,  $NH_2$ , SH, amide éventuellement substitué, -CHO, un groupe dérivé de -CHO, un groupe ester, un groupe amide éventuellement substitué, un groupe azide  $-N_3$ ; ou

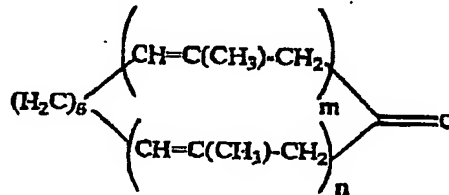
-  $R_9$  et  $R_{10}$  forment ensemble un groupe -C(=O)-, un groupe dérivé de CO, -CHOH- ;

- D représente un groupe alkylène diyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 20 atomes de carbone et pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, m est un entier allant de 2 à 5000, n est un entier allant de 2 à 5000.

13. Polymère selon la revendication 12, dans lequel D représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié comportant de 4 à 20 atomes de carbone et  $R_9$  et  $R_{10}$  forment ensemble un groupement C=O.

*selon la revendication 13, répondant à la*

14. Polymère de formule (IX) suivante,

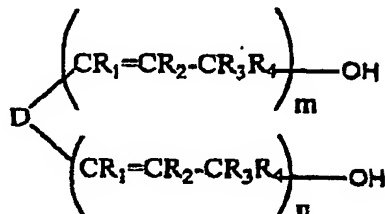


(IX)

avec m et n étant tels que définis dans la revendication 12.

15. Polymère selon la revendication 12, dans lequel D représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié comportant de 4 à 20 atomes de carbone et  $R_9$  et

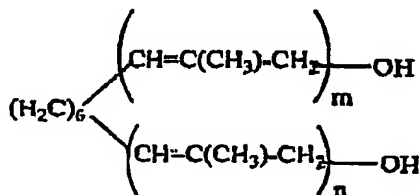
R<sub>10</sub> représentent tous deux un groupe OH, auquel cas le polymère correspondant est un polymère linéaire répondant à la formule (X) suivante :



5

(X)

*selon la revendication 15, répondant à la*  
16. Polymère ~~de~~ formule (XI)



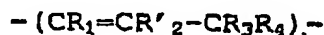
(XI)

10 m et n étant tels que définis dans la revendication 12.

17. Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant une stéréochimie E des doubles liaisons.

15

18. Procédé de préparation d'un polymère, dont le squelette comprend un enchaînement de motifs de formule (I') :



20

(I')

dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de

- carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 20 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone ;
- 5
- R'<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 20 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone ;
- 10
- les R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, répondent à la même définition que R<sub>1</sub>, à condition que l'un au moins des R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> représentent, dans chaque motif, un atome d'hydrogène ;
- 15
- lesdits R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> pouvant comporter, lorsqu'ils représentent un groupe hydrocarboné, un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes halogène, les groupes alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes alcoxy de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryle de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes aryloxy de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes amino,
- 20
- ledit procédé comprenant une étape consistant à faire réagir, en quantité appropriée :
- 25
- au moins un composé de type ylure répondant à la formule (2) ci-dessous :

30



(2)

dans laquelle les  $R_1$ ,  $R'_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  répondent à la même définition que celle donnée ci-dessus, E étant un groupe partant,

- avec un composé boré trivalent,  
5 comportant au moins un groupe apte à migrer, de façon à obtenir ledit enchaînement de motifs de formule (I') tels que définis ci-dessus.

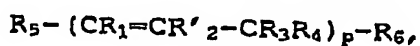
10 19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel le groupe apte à migrer est un groupe choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, à l'exception des groupes alkyles ramifiés liés au bore par un carbone tertiaire.

15

20 20. Procédé selon la revendication 18 ou 19, dans lequel le groupe partant E est choisi parmi  $N_2$ ,  $S(R)_2$ ,  $S(O)(R)_2$ ,  $N(R)_3$ ,  $AsAr_3$ ,  $PAr_3$ , où Ar représente un groupe phényle éventuellement substitué par des groupements méthyle ou méthoxy et R est un groupe alkyle.

25 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans lequel le composé ylure est l'ylure de méthallyltriphénylarsonium.

22. Procédé de préparation d'un polymère répondant à la formule (II') suivante :



30

(II')

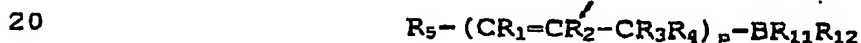
avec les  $R_1$ ,  $R'_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  ayant la même définition que celle de la revendication 18, et  $R_5$ ,  $R_6$  et p ayant la

même définition que celle de la revendication 3, ledit procédé comprenant une étape de réaction, en quantité appropriée :

- d'un composé boré de formule (1)  $R_5-BR_{11}R_{12}$  avec  $R_5$  ayant la même définition que celle donnée dans la revendication 3 et représentant le groupe apte à migrer,  $R_{11}$  et  $R_{12}$ , identiques ou différents, peuvent :

- représenter un groupe alkyle ramifié lié au bore par un carbone tertiaire comportant de 4 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone ; ou
- former ensemble un groupe  $-O-X-O-$ , dans lequel X est un groupe alkylène diyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 6 atomes de carbone,

- avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) tel que définie dans la revendication 18, moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XII) ci-dessous :



(XII)

ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe  $R_6$  approprié, moyennant quoi on obtient le polymère de formule (II') défini ci-dessus.

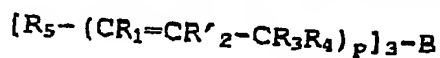
23. Procédé de préparation d'un polymère répondant à la formule (II') suivante :



(II')

avec les  $R_1$ ,  $R'_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  ayant la même définition que celle de la revendication 18, et  $R_5$ ,  $R_6$  et  $p$  ayant la même définition que celle de la revendication 3, ledit procédé comprenant une étape de réaction, en quantité  
5 appropriée, d'un composé boré de formule  $(R_5)_3-B$  avec  $R_5$  ayant la même définition que celle donnée précédemment,

avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) tel que définie dans la  
10 revendication 18, moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XIII) ci-dessous :

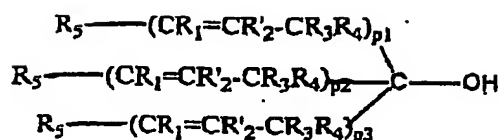


(XIII)  
15 ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe  $R_6$  approprié, moyennant quoi on obtient le polymère de formule (II') défini ci-dessus.

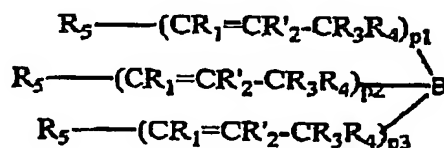
20 24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel le composé boré a pour formule  $Bu_3B$ , le composé nucléophile de type ylure est le méthallyltriphénylarsonium, moyennant quoi on obtient à l'issue d'une étape finale de transformation, par  
25 traitement à l'eau oxygénée en milieu basique, le polymère de la revendication 7.

30 25. Procédé de préparation du polymère répondant à la formule suivante :

49



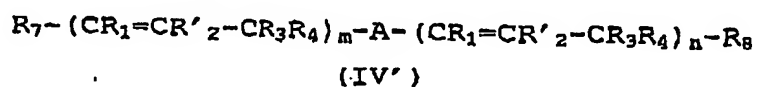
- les  $R_5$ , étant identiques ou différents, répondant à la même définition que celle de la revendication 3, *les  $R_1, R_2, R_3$  et  $R_4$  étant tel que défini à la revendication 18* et les  $p_1, p_2$  et  $p_3$ , identiques ou différents, étant des entiers allant de 2 à 5000, ledit procédé comprenant une étape de réaction, en quantité appropriée, d'un composé boré de formule  $(R_5)_3-B$  avec avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) tel que définie dans la revendication 18, moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XIV) ci-dessous :



(XIV)

- ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe C-OH par traitement du composé intermédiaire (XIV) par chauffage en présence de monoxyde de carbone suivi d'un traitement à l'eau oxygénée en milieu basique.

26. Procédé de préparation d'un polymère de formule (IV') suivante :



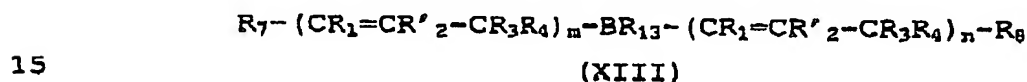
- avec les  $R_1, R'_2, R_3, R_4$  ayant la même définition que celle de la revendication 18,  $R_7, R_8, A, m$  et  $n$  ayant la même définition que celle de la revendication 9, ledit

50

procédé comprenant la réaction d'un composé boré de  
 formule (6)  $R_7-BR_8R_{13}$  avec  $R_7$  et  $R_8$  ayant la même  
 définition que celle donnée précédemment,  $R_{13}$  étant un  
 groupe alkyle ramifié lié au bore par un carbone  
 5 tertiaire comportant de 4 à 20 atomes de carbone, un  
 groupe alcoxy ou aryloxy comportant de 1 à 20 atomes de  
 carbone avec au moins un composé nucléophile allylique  
 du type ylure de formule (2) :

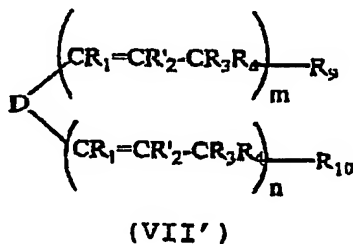


telle que définie dans la revendication 18, moyennant  
 l'on obtient un dérivé de formule (XIII) :



suivi d'une réaction de transformation du groupe  $BR_{13}$  en  
 groupe A approprié.

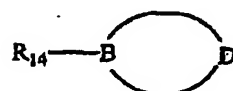
20 27. Procédé de préparation d'un polymère de  
 formule (VII') suivante :



avec les  $R_1$ ,  $R'_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  ayant la même définition que  
 celle de la revendication 18,  $R_9$ ,  $R_{10}$ , D, m et n ayant  
 25 la même définition que celle de la revendication 12,  
 ledit procédé comprenant une étape de réaction d'un  
 composé boré cyclique de formule (7) :



51



(7)

$R_{14}$  représentant un groupe choisi parmi les groupes  
alkyles ramifiés liés au bore par un carbone tertiaire  
5 comportant de 4 à 20 atomes de carbone, les groupes  
alcoxy ou aryloxy comportant de 1 à 20 atomes de  
carbone,

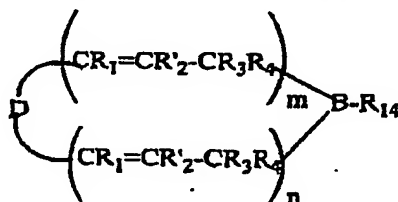
avec au moins un composé nucléophile de  
type ylure de formule (2) :

10



(2)

telle que définie dans la revendication 18, afin  
d'obtenir un dérivé de formule (XIV) :



15

(XIV)

suivi d'une étape de transformation du groupe  $BR_{14}$  en  
groupes  $R_9$  et  $R_{10}$  appropriés.

28. Procédé selon la revendication 27, dans  
20 lequel le composé cyclique boré est le B-  
thexylborépane, le composé nucléophile de type ylure  
est le méthallyltriphénylarsonium, moyennant quoi on  
obtient à l'issue d'une étape de transformation par  
action d'eau oxygénée en milieu basique le polymère de  
25 formule (XI) de la revendication 16.

29. Procédé selon la revendication 27, dans lequel le composé cyclique boré est le B-thexylborépane, le composé nucléophile de type ylure est le méthallyltriphénylarsonium, moyennant quoi on obtient à l'issue d'une étape de transformation dit de carbonylation le polymère de formule (IX) de la revendication 14.